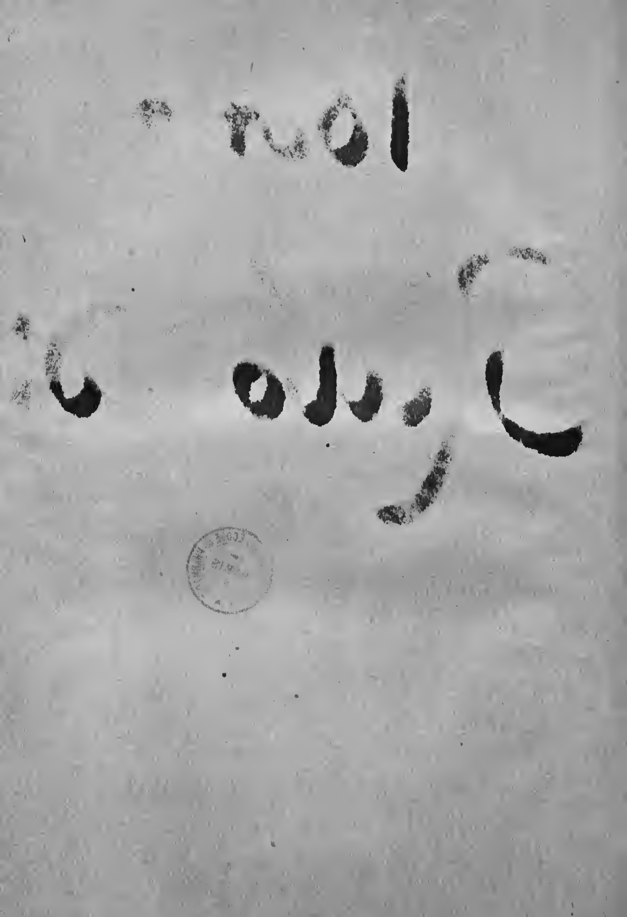
1844

Raboudin





A MONSIEUR GAY-LUSSAC,

Membre de l'Institut, Pair de France, etc., etc.

Son Élève reconnaissant.



A MONSIEUR FOUGERON,

Ex-Pharmacien à Orléans, Membre de l'Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de la même ville, Correspondant de l'Académie royale de Médecine, etc.

Un de mes premiers maîtres.



S. RABOURDIN.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE.

Respect et Amour filial.

~~~~~~~~~~

A MES FRÈRES.

Amitié sincère.

S. RABOURDIN.
~~~~~~~~~~

DE L'ACTION
DE L'ACIDE NITRIQUE

SUR

L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE,

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS

le 30 mars 1844,

PAR S. M. RABOURDIN,

DE COULMIERS (LOIRET.)

Pharmacien interne des Hôpitaux et Hospices civils de Paris, lauréat de l'École de Pharmacie de la même ville, membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques, etc.





PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT MONTMARTRE, 12

1844

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. ORFILA.
DUMÉRIL.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. BOUILLON-LAGRANGE, Directeur.
BUSSY, Trésorier.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY	Chimie.
GAULTIER DE CLAUBRY	Chimie.
LECANU	Pharmacie.
CHEVALLIER	Pharmacie.
GUIBOURT	Histoire naturelle
GUILBERT	Histoire naturelle
GUIART	Botanique.
CLARION	Botanique.
CAVENTOU	Toxicologie.
SOUBEIRAN	Physique.

AGRÉGÉS.

MM. BOUDET.
CHATIN.
GOBLEY.
BUIGNET.
HENRY.

NOTA. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

DE L'ACTION
DE L'ACIDE NITRIQUE
SUR
L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.



Dans l'état actuel de la science il est difficile de dire quelque chose de général touchant l'action de l'acide nitrique sur les substances organiques ; son action la plus simple consiste à enlever un ou plusieurs équivalents d'hydrogène, qui sont remplacés par un même nombre d'équivalents d'acide hyponitrique, d'acide nitreux, ou de bi-oxide d'azote, sans altérer le type chimique. Les matières sur lesquelles se borne là l'action de l'acide nitrique sont assez rares; le plus souvent, la substance organique est plus ou moins profondément modifiée, il en résulte ordinairement de l'acide oxalique, des acides acétique et formique. Cependant la matière organique peut être fortement altérée sans pour cela que les derniers corps dont nous venons de parler prennent naissance. Il suffit de citer les corps gras; dans ces derniers temps on a vu que ces corps, soumis à l'influence oxidante de l'acide nitrique, donnaient plusieurs acides, entre autres l'acide subérique et un acide volatil et liquide que M. Tilly a nommé acide *œnantilique*; dans cette circonstance il ne se produit pas d'acide oxalique.

L'acide nitrique agit sur les matières organiques, principalement par son oxigène. Cependant l'azote de ce même acide peut, dans certains cas, jouer un rôle, c'est ainsi que dans la réaction de l'acide nitrique sur l'alcool, il se produit de l'acide cyanhydrique, l'azote a donc pu se combiner avec une certaine quantité de carbone pour former du cyanogène.

Il est facile de voir, d'après ce simple aperçu, combien la question de l'action de l'acide nitrique sur les matières organiques peut offrir d'intérêt; c'est avec ces impressions que j'ai commencé le travail que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Ecole de Pharmacie comme sujet de thèse. J'aurais voulu le lui offrir plus complet; par exemple, au début de ce travail, j'avais l'intention d'étudier l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine et sur quelques essences isomériques, telles que l'essence de genièvre, etc.; j'avais même commencé quelques expériences sur cette dernière quand des raisons majeures sont venues me forcer d'interrompre momentanément mon travail; j'espère revenir plus tard sur ce sujet.

Les résultats que je soumets aujourd'hui à l'appréciation de l'Ecole lui offriront, je crois, quelque intérêt; dans tous les cas, qu'il me soit permis de réclamer l'indulgence due au commençant qui livre ses premiers essais à la publicité.

M. Bromeis s'est déjà occupé de la réaction de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine. Ce chimiste a pu isoler, outre une résine azotée, un acide particulier auquel il a donné le nom d'acide térébique; suivant M. Bromeis, cet acide jouit des propriétés suivantes : il cristallise en aiguilles quadrilatères terminées par une face oblique, fond difficilement et se décompose à une haute température sans se sublimer. Le sel d'argent a la composition suivante : $C^{14} H^{9} O^{7} + Ag. O$; si on remplace l'équivalent d'oxide d'argent par un équivalent d'eau on a l'hydrate de l'acide.

La résine azotée a été étudiée par M. Gerhardt; ce chimiste a trouvé cette résine formée de deux principes, l'un soluble dans l'ammoniaque caustique, l'autre insoluble dans ce réactif.

La résine, précipitée de la solution ammoniacale par un acide, a été seule étudiée par M. Gerhardt; les analyses ont conduit ce chimiste à cette conclusion que ce corps est une combinaison d'une résine particulière avec de l'acide hyponitrique.

Je reviendrai avec détail sur ces corps.

L'acide nitrique n'agit pas toujours de la même manière sur l'es-

sence de térébenthine; les produits varient suivant la concentration de l'acide, ou suivant qu'il est employé en quantité insuffisante ou en excès. J'examinerai d'abord l'action de l'acide nitrique faible. Quand on met dans une capsule de porcelaine 500 grammes d'acide nitrique du commerce, étendu de son volume d'eau, qu'on ajoute 25 à 30 grammes d'essence de térébenthine, il ne se produit rien à froid; mais si on chauffe, voici ce qu'on observe: de 80 à 90° il se manifeste une réaction très vive dans la liqueur, une ébullition extrêmement tulmultueuse a lieu, il ne doit pas se dégager de vapeurs nitreuses; s'il s'en dégageait il faudrait ajouter de l'eau. On entretient une action vive en ajoutant de temps en temps de nouvelle essence; si on a employé 500 grammes d'acide étendu on peut ajouter environ 200 grammes d'essence de térébenthine; on laisse bouillir jusqu'à ce que la résine qui s'était d'abord formée soit dissoute. En cet état la masse est étendue d'eau distillée, il se précipite une résine jaune safran; après avoir séparé ce produit du liquide surnageant, on évapore celui ci en consistance sirupeuse, à la chaleur du bain-marie. Ce liquide, qui doit être brun foncé, donne une abondante cristallisation lamelleuse. (Si le liquide était jaune clair on n'obtiendrait qu'une cristallisation d'acide oxalique.)

On recueille les cristaux sur un entonnoir, et, après les avoir lavés avec un peu d'eau froide, on les dissout dans l'eau bouillante; par le refroidissement de la liqueur on obtient des cristaux; si ces cristaux étaient colorés, il serait facile de les avoir incolores et transparents par une troisième cristallisation. Ils se présentent alors sous forme de prismes obliques rhomboïdaux, le plus souvent ce sont des octaèdres obliques dont le clivage est très marqué.

Je pris d'abord ce corps pour un acide azoté se rapprochant beaucoup par ses propriétés de l'acide oxalique; mais en étudiant les propriétés chimiques je changeai bientôt de manière de voir, et je reconnus avoir à faire à un oxalate acide d'ammoniaque. En effet voici quelles sont ses propriétés : ce sel est peu soluble dans l'eau froide, l'eau chaude le dissout très bien, sa saveur est très acide, il décom-

pose les carbonates alcalins avec effervescence, trituré dans un mortier avec un alcali caustique il dégage des vapeurs ammoniacales, enfin il précipite la chaux, la baryte, etc.

Si on cherche quelle est la composition de ce sel on arrive aux résultats suivants :

0,45 du sel cristallisé et séché à la température ordinaire ont donné :

Eau.	0,190 = H.	4,69	pour °/₀.
Acide carbonique .	0,340 = C.	20,44	

d'un autre côté

0,50 du même sel ont donné, à + 10° sous la pression, 0,76, 25 CC. de gaz azote = à 0 sous 0,76, 23,77 CC. = 5,99 pour o/o.

On a donc pour la composition en centièmes de ce sel

Hydrogène.	4,69	= 100,00.
Carbone.	20,44	
Azote.	5,99	
Oxigène.	68,88	

C esel s'effleurit à + 100° et perd 15,4 pour o/o d'eau.

Si on fait aussi l'analyse de ce sel desséché on est conduit aux résultats suivants :

0,40 de ce sel séché à + 100° ont donné :

Eau.	0,130 = H.	3,61	pour °/°,
Acide carbonique .	0,355 = C.	24,18	

D'un autre côté,

0,40 du même sel ont donné à + 12° sous la pression 0,75, 25 CC. de gaz azote = 23,26 à 0° sous la pression 0,76 = 7,32 pour o/o.

La composition en centièmes devient la suivante :

Hydrogène.	3,61	= 100,00.
C[illegible]	24,18	
Azote.	7,32	
Oxigène.	64,89	

Si maintenant, connaissant l'équivalent de l'acide oxalique, on cherche à établir une formule, on arrive à exprimer la constitution

du quadroxalate d'ammoniaque; en effet pour le sel cristallisé on a

			TROUVÉ.	CALCULÉ.
C^8	= Carbone. . .	600,00 —	20,41 —	20,56
H^{11}	= Hydrogène. .	137,50 —	4,69 —	4,63
Az	= Azote. . .	177,02 —	5,99 —	6,06
O^{20}	= Oxigène. . .	2,000,00 —	68,88 —	68,75
Un équivalent de sel cristalisé.		2,914,52	100,00	100,00.

Chauffé à + 100° ce sel perd 15,4 pour o/o d'eau de cristallisation = quatre équivalents, et devient

			TROUVÉ.	CALCULÉ.
C^8	= Carbone. . .	600,00 —	24,18 —	24,34
H^7	= Hydrogène. .	87,50 —	3,61 —	3,55
Az	= Azote.	177,02 —	7,32 —	7,18
O^{16}	= Oxigène. . ,	1600,00 —	64,89 —	64,93
Un équivalent de sel sec. . .		2464,52	100,00	100,00,

La formule rationnelle du sel cristallisé est celle-ci :

$$4(C^2O^3) + Az\,H\,3 + 4\,(H\,O) + 4\,aq.$$

C'est cette quantité d'eau exprimée par 4 aq. que le sel perd à + 100°.

Il est donc bien établi, d'après ce qui précède, qu'il se forme du quadroxalate d'ammoniaque dans la réaction de l'acide nitrique faible sur l'essence de térébenthine, si je ne me trompe c'est un nouveau cas de production de l'ammoniaque à ajouter à ceux connus déjà. Du reste cela n'a rien qui puisse étonner; en effet il y a les éléments nécessaires, de l'hydrogène et de l'azote tous les deux à l'état naissant, et de plus en présence d'un acide, ce qui est encore une circonstance favorable à la formation de l'ammoniaque. Ce qui donne quelque importance à ce fait, c'est que je le crois susceptible d'être généralisé pour un certain nombre de corps. Je citerai à l'appui de cette opinion la réaction que l'acide nitrique exerce sur l'essence de genièvre. Si on prend pour traiter cette essence les précautions que

j'ai indiquées pour l'essence de térébenthine, on peut aussi obtenir un oxalate acide d'ammoniaque.

Il résulterait de ces expériences que les corps fortement hydrocarbonés, traités par l'acide nitrique, sont susceptibles. dans certaines circonstances, de donner naissance à de l'ammoniaque.

Nous venons de voir qu'en faisant réagir de l'acide nitrique faible sur l'essence de térébenthine, on obtenait trois substances différentes, une résine, du quadroxalate d'ammoniaque, et une eau-mère brune et sirupeuse. Je reviendrai sur cette eau-mère; avant j'indiquerai la manière dont se comporte l'essence de térébenthine avec l'acide concentré. Quand on chauffe un mélange d'essence de térébenthine et d'acide nitrique du commerce, la réaction se manifeste vers 60° (il faut avoir soin de ne mettre que peu d'essence, car il y aurait une véritable détonation); il se fait d'abord de petites déflagrations, il y a toujours un peu de matière projetée, la réaction devient extrêmement vive, il se dégage des torrents de vapeurs nitreuses; on ajoute peu à peu de l'essence, en ayant soin d'entretenir un excès d'acide nitrique; vers la fin on laisse bouillir jusqu'à ce que la résine qui s'était d'abord formée soit complétement dissoute. A cet état la liqueur étendue d'eau laisse précipiter une résine jaune safran; cette résine, séparée du liquide aqueux, on évapore celui-ci au bain-marie en consistance sirupeuse; par le refroidissement on obtient une abondante cristallisation d'acide oxalique. Ces cristaux étant séparés, l'eau-mère est étendue de nouveau pour en précipiter une petite quantité de résine, et enfin, par l'évaporation on obtient une cristallisation grenue; si après deux ou trois jours la liqueur sirupeuse n'avait pas donné de cristaux, il faudrait l'étendre de son volume environ d'acide nitrique et chauffer au bain-marie pour la ramener à son volume primitif; en l'abandonnant à elle-même on obtiendrait sûrement une cristallisation. Les cristaux recueillis sont lavés avec un peu d'eau distillée, et purifiés par deux ou trois cristallisations. Ces cristaux constituent un nouvel acide dont il me reste à faire l'étude.

Avant je reviendrai un instant sur l'eau-mère dans laquelle a cristallisé le quadroxalate d'ammoniaque, que nous avons étudié au commencement de ce travail; si j'en parle ici, c'est que le résidu brun et incristallisable que renferme ce liquide, soumis à l'influence de l'acide nitrique, fournit à peu près les mêmes produits que l'essence de térébenthine traitée directement par cet acide concentré.

Ce liquide, étendu de son volume d'acide nitrique et évaporé au bain-marie pour le ramener à son volume primitif, laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'acide oxalique; l'eau-mère, séparée des cristaux et abandonnée à elle-même, est prise en masse cristalline après deux ou trois jours de repos; les cristaux sont mis à égoutter sur un entonnoir et lavés avec un peu d'eau froide. Par deux ou trois cristallisations successives on les obtient parfaitement purs; on peut encore en obtenir en traitant de nouveau l'eau-mère par un excès d'acide nitrique. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, qui en abandonne la plus grande partie par le refroidissement en très petits cristaux groupés en chou-fleur. L'alcool et l'éther le dissolvent très bien, et l'abandonnent par évaporation spontanée. Le meilleur moyen de l'obtenir en cristaux un peu gros consiste à le dissoudre dans l'alcool à une douce chaleur, et à abandonner la solution à l'évaporation spontanée : il se forme des petits cristaux incolores et transparents.

Le système dans lequel cristallise cet acide est le prisme droit à base rectangle. En examinant les cristaux avec soin on y trouve le prisme droit à base rectangle, des octaèdres aigus; mais les plus gros et le plus grand nombre sont des octaèdres cunéiformes.

Sa saveur est franchement acide sans arrière-goût.

Action des acides.

L'acide nitrique n'a pas d'action sur cet acide, même à la température de l'ébullition.

L'acide sulfurique le noircit comme il fait de presque toutes les matières végétales.

Action de la chaleur.

Si on le soumet à l'action de la chaleur, il fond vers + 200° sans rien perdre de son poids, et ne tarde pas à entrer en ébullition.

En même temps qu'il passe du gaz acide carbonique il distille un liquide oléagineux incolore, qui constitue un nouvel acide pyrogéné. Il ne reste absolument rien dans la cornue. C'est un des exemples les plus remarquables de cette belle loi de M. Pelouze sur la distillation blanche des acides organiques.

Analyses de l'acide.

Je n'ai pas besoin de dire que l'acide qui m'a servi aux analyses était d'une blancheur parfaite. Je l'avais purifié avec le soin qu'on doit apporter aux produits destinés à être analysés.

0,60 d'acide séché à + 100° ont donné :

Eau.	0,338 =	H. .	6,25	
Acide carbonique.	1,370 =	C. .	53,18	= 100,00.
		O. .	40,57	

0,70 du même acide ont donné :

Eau.	0,408 =	H. .	6,46	
Acide carbonique.	1,364 =	C. .	53,00	= 100,00.
		O. .	40,54	

0,482 du même acide ont donné :

Eau.	0,290 =	H. .	6.58	
Acide carbonique. .	0,935 =	C. ,	52,90	= 100,00.
		O. .	40,52	

Pour avoir le nombre proportionnel de cet acide on peut se servir du sel d'argent. Ce sel s'obtient facilement cristallisé en aiguilles brillantes incolores et parfaitement anhydres.

Un gramme de sel d'argent séché à + 100°, calciné dans une capsule de porcelaine, a laissé un résidu d'argent métallique qui correspond à 0,489 d'oxide, ce qui donne la composition suivante :

Oxide d'argent.	43,9	= 100.
Acide sec.	56,1	

1, 1 gramme du même sel ont laissé un résidu correspondant à 0,4826 d'oxide ;

Ce qui donne :	Oxide d'argent.	43,88	= 100.
	Acide sec.	56,12	

Ces expériences conduisent au nombre 1856,3, qui exprime le nombre proportionnel ou équivalent de cet acide. Le calcul exige 1862,5.

0,766 de sel d'argent séché à + 100° = 0,4297 d'acide sec, ont donné :

Eau.	0,236	= H.	6,10	= 100,00.
Acide carbonique.	0,890	= C.	56,47	
		O.	37,43	

0,70 du même sel = 0,3927 d'acide sec, ont donné :

Eau.	0,218	= H.	6,16	= 100,00.
Acide carbonique.	0,890	= C.	56,20	
		O.	37,64	

Ces analyses mènent à la composition suivante :

		CALCULÉ.	TROUVÉ.
C^{14} = Carbone. . .	1050	56,38	56,33
H^{9} = Hydrogène. .	112,5	6,04	6,13
O^{7} = Oxigène. . .	700	37,58	37,54
Un équivalent d'acide sec. . .	1862,5	100,00	100,00.

Cette composition représente l'acide sec, c'est à dire tel qu'il est renfermé dans le sel d'argent; sa véritable formule est donc ; $C^{14} H^{9} O^{7}$ + Ag. O.

Les analyses de l'acide hydraté conduisent à la composition suivante :

			CALCULÉ.	TROUVÉ.
C^{14} = Carbone. . .	1050	—	53,17 —	53,03
H^{10} = Hydrogène. .	125	—	6,32 —	6,46
O^{8} = Oxigène. , .	800	—	40,51 —	40,51
Un équivalent d'acide hydraté.	1976		100,00	100,00.

Cet acide est donc un acide monobasique, qui ne renferme pas d'eau de cristallisation. Sa formule s'exprime de la manière suivante : $C^{14} H^{9} O^{7} + HO$.

Il est facile de voir que cet acide a la même composition que l'acide observé par M. Bromeïs ; mais, outre qu'il cristallise en octaèdres, tandis que celui de M. Bromeïs cristallise en aiguilles quadrilatères, outre cela, dis-je, la manière dont il se comporte sous l'influence de la chaleur, fait voir sans aucun doute que cet acide diffère essentiellement de l'acide observé par ce chimiste. En effet l'acide de M. Bromeïs, soumis a l'action de la chaleur, fond difficilement, et se décompose sans se sublimer. L'acide au contraire dont j'ai entrepris l'histoire fond avec beaucoup de facilité, donne un acide liquide pyrogéné, et de l'acide carbonique, sans aucun résidu. Ce sont deux acides isomériques. Il est assez difficile d'expliquer cette divergence de résultats, ayant opéré sur la même substance, et dans les mêmes conditions. Cependant on pourrait supposer que M. Bromeïs a opéré avec de l'essence de térébenthine produite par *l'abies taxifolia*, qui nous fournit la térébenthine de Strasbourg, tandis que moi j'aurais fait mes expériences avec de l'essence produite par le pin (*Pinus maritima*), qui nous fournit la térébenthine connue dans le commerce sous le nom de térébenthine de Bordeaux. C'est une hypothèse assez probable. J'espère plus tard me procurer un échantillon certain de térébenthine de Strasbourg, préparer moi-même l'essence, et examiner la valeur de cette hypothèse. Cela, je crois, mérite intérêt sous plusieurs rapports.

M. Bromeïs a nommé son acide, *acide térébique*, je nommerai le mien *acide térébilique*.

Ce nom aura l'avantage d'indiquer son origine, et les rapports de composition qui existe entre lui et l'acide térébique de M. Bromeïs.

Térébilates.

Dans les térébilates neutres l'équivalent d'eau d'hydrate de l'acide est remplacé par un équivalent de base. Tous les térébilates sont solubles, cependant les térébilates alcalins occasionnent un précipité dans les solutions de fer au maximum. (1) Les térébilates alcalins et terreux sont très solubles, et cristallissent très difficilement. Je ferai seulement l'histoire des térébilates d'argent et de plomb.

Térébilate d'argent.

Le térébilate d'argent a pour composition un équivalent d'oxide d'argent et un équivalent d'acide térébilique ; c'est un sel parfaitement neutre, qui ne renferme pas d'eau de cristallisation. Il se représente de la manière suivante : C^{14} H^{9} O^{7} Ag. O.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide; on met à profit cette propriété pour l'obtenir cristallisé. La préparation de ce sel s'exécute de la manière suivante :

On verse dans une dissolution de nitrate d'argent, d'une concentration moyenne et bien neutre, un léger excès d'une dissolution peu étendue d'un térébilate alcalin ; on recueille sur un filtre le précipité qui se forme, on le lave avec un peu d'eau distillée froide, ensuite on le dissout dans l'eau bouillante ; par le refroidissement on obtient une

---

(1) Quand ces solutions sont concentrées, sinon il y a seulement coloration en rouge de sang. Ce caractère est à noter, car on sait que c'est une des propriétés de l'acide méconique mise à profit pour découvrir l'opium dans les cas de médecine légale.

cristallisation de térébilate d'argent ; après avoir décanté l'eau-mère, on lave les cristaux avec un peu d'eau froide, puis on les sèche entre des doubles de papier Joseph; on achève la dessiccation à l'étuve, et à l'abri du contact de la lumière, car celle-ci l'altère, surtout quand il est humide. Ainsi obtenu ce sel se présente sous forme d'aiguilles quadrilatères, présentant beaucoup d'éclat. C'est de tous les térébilates celui qui s'obtient le plus facilement cristallisé.

Térébilate de Plomb.

L'acide térébilique peut former avec l'oxide de plomb un sel neutre et un sel basique.

Le sel neutre, qui a pour formule $C^{14}H^9O^7 + PbO$, peut s'obtenir de la manière suivante : on sature une solution aqueuse d'acide térébilique par du massicot, en ayant soin que la liqueur soit légèrement acide. Après avoir filtré on évapore à une douce chaleur jusqu'en consistance sirupeuse. Par le repos il se dépose une croûte cristalline formée de cristaux très petits groupés en chou-fleur. Ce sel est blanc, très soluble dans l'eau ; il possède la saveur générale des sels de plomb solubles. Une solution aqueuse de térébilate neutre de plomb peut dissoudre une assez grande quantité d'oxide de plomb, et former un sel basique, qui ne cristallise que très difficilement.

Il est assez curieux de voir cet acide former des sels solubles avec les oxides de plomb et d'argent. C'est une propriété qui ne se rencontre pas généralement dans les acides organiques.

Produits de l'action de la chaleur sur l'acide térébilique.

Depuis la publication des beaux Mémoires de M. Pelouze sur le tannin, l'acide gallique et pyrogallique, surtout sur la distillation de l'acide malique, Mémoires dans lesquels il établit cette loi si simple de la distillation blanche des acides organiques ; depuis cette publi-

cation, dis-je, beaucoup de chimistes se sont occupés de l'action de la chaleur sur ces acides, et sont venus confirmer de plus en plus la loi de M. Pelouze.

Si cette loi n'était pas établie d'une manière péremptoire, l'action de la chaleur sur l'acide térébilique viendrait donner un argument de plus en sa faveur; en effet, cet acide subit intégralement la distillation blanche.

Si l'on met dans une petite cornue 15 à 20 grammes d'acide térébilique, qu'on place cette cornue au bain de sable, l'acide bout vers 200° environ ; une ébullition assez vive se détermine dans la liqueur, et il passe à la distillation un liquide oléagineux incolore, en même temps qu'il se dégage un gaz entièrement absorbable par la potasse. Ce gaz n'est autre chose que de l'acide carbonique. Si l'expérience a été bien conduite il ne reste absolument rien dans la cornue L'acide térébilique s'est dédoublé en deux équivalents d'acide carbonique et un équivalent d'un acide pyrogéné, que nous appellerons acide pyro-térébilique.

Acide Pyro-Térébilique.

Nous venons de dire que quand on chauffe de l'acide térébilique dans une cornue il passait un liquide oléagineux, ce liquide n'est autre chose que l'acide pyro-térébilique ; pour l'avoir pur il est utile de le distiller de nouveau, car le courant entraîne toujours un peu d'acide térébilique dont il faut le débarrasser. Ainsi obtenu par une seconde distillation, cet acide se présente sous forme d'un liquide oléagineux, incolore, réfractant fortement la lumière, d'une odeur qui rappelle un peu l'acide butyrique ; sa saveur est mordicante, un peu éthérée ; il forme une tache blanche sur la langue; répandu sur la peau, il y produit un picotement assez désagréable ; il est encore liquide à —20°, et bout au-dessus de 200°. Sa densité est un peu

plus forte que celle de l'eau distillée, ce qui est assez remarquable. Ainsi une ampoule qui contient :

à + 12°. . . .	Eau. . . .	1,400	$= \frac{1,414 \times 100}{1,400} = 101.$
Contient à + 12°. . . .	Acide. . .	1,414	

Sa densité se représente donc par 101, l'eau étant représentée par 100.

L'acide pyro-térébilique se dilate beaucoup par la chaleur; il est inaltérable à l'air. Sa solubilité dans l'eau n'est pas très forte; il faut environ 25 parties d'eau pour une d'acide. Il se dissout très bien dans l'alcool et l'éther.

L'analyse de cet acide m'a fourni les résultats suivants :

1,057 d'acide ont donné :

Eau.	0,835 =	H.	. 8,77	= 100,00.
Acide carbonique.	2,438 =	C.	. 62,90	
		O.	. 28,33	

0,915 du même acide ont donné :

Eau.	0,725 =	H.	. 8,80	= 100,00.
Acide carbonique.	2,120 =	C.	. 63,18	
		O.	. 28,02	

Ces deux analyses conduisent à la formule suivante, sur laquelle on pouvait compter d'une manière à peu près certaine :

		OBTENU.	CALCULÉ.
C^{12} = Carbone. . .	900 —	63,04 —	63,09
H^{10} = Hydrogène. .	125 —	8,78 —	8,76
O^{4} = Oxigène. . .	400 —	28,18 —	28,15
Un équivalent d'acide hydraté. .	1425	100,00	100,00

Cette formule exprime la composition brute d'un équivalent d'acide pyro-térébilique hydraté. La formule suivante explique mieux la constitution moléculaire de cet acide : $C^{14} H^{9} O^{3} + HO$.

Il est facile de saisir les rapports qui existent entre l'acide pyro-térébilique et l'acide térébilique ; en effet,

Un équivalent d'acide pyrotérébilique	$= C_{12} H_9 O^3 + HO$
Deux équivalents d'acide carbonique	$= C_2 \quad O^4$
Un équivalent d'acide térébilique hydraté	$= C_{14} H^9 O^7 + HO.$

On sera peut-être étonné de voir brûler d'une seule fois un gramme d'un produit aussi fortement hydro-carboné ; je répondrai aux objections de cette nature en disant que l'admirable appareil de M. Gay-Lussac pour l'analyse des matières hydro-carbonées permet de brûler cette quantité et même plus sans aucune perte. Il est facile de concevoir, du reste, l'avantage qu'il y a de pouvoir opérer sur une quantité aussi forte de produit.

Pyro-térébilates.

Dans les pyro-térébilates, l'équivalent d'eau d'hydrate de l'acide est remplacé par un équivalent de base. Les pyro-térébilates s'obtiennent très difficilement cristallisés.

Les pyro-térébilates alcalins ne produisent aucun trouble dans les dissolutions métalliques étendues. Dans les dissolutions un peu concentrées de plomb et d'argent les pyro-térébilates alcalins font naître un précipité blanc. Le pyro-térébilate d'argent se décompose à la lumière avec la plus grande facilité, surtout quand il est humide ; on peut cependant l'obtenir blanc, si on a soin de le sécher à la température ordinaire et à l'abri de la lumière. Il est très difficile de l'obtenir cristallisé.

Le pyro-térébilate de plomb a beaucoup de tendance à devenir basique quand on le traite par l'eau ; il se fait sans doute un sel plus soluble et acide, et un sel basique moins soluble, car le sel qu'on obtient en précipitant une dissolution de plomb, étant lavé, représente un sel basique.

Les produits qui nous restent à examiner pour compléter autant que possible l'étude de l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine sont loin d'être aussi bien définis que les précédents ; ainsi nous avons une résine acide incristallisable, un corps jaune pulvérulent, etc.

Je dirai d'abord quelques mots d'une poudre jaune amorphe qui se précipite en même temps que la résine, quand on étend d'eau la solution nitrique dans la première partie de l'opération ; cette matière peut se purifier de deux manières ; ou par sublimation, ou en la dissolvant dans une solution faible d'alcali caustique, et la précipitant ensuite par un acide. Purifié par l'un et l'autre de ces procédés, ce corps se présente sous forme d'une poudre jaune amorphe, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, soluble dans une solution faible de potasse, en un mot c'est encore un acide ; mais, je dois le dire de suite, je l'ai obtenu en trop petite quantité pour le soumettre à l'analyse.

La résine que l'on obtient en assez grande quantité, et dont j'ai parlé au commencement de ce travail, jouit des propriétés suivantes : elle est d'un jaune safran très riche ; soigneusement lavée avec de l'eau chaude, elle colore celle-ci en jaune assez foncé, elle est un peu soluble dans ce véhicule. Si on l'abandonne à elle-même elle ne tarde pas à se boursoufler et à prendre un volume considérable ; cet accroissement de volume est dû à une décomposition particulière qu'éprouve cette résine, il se dégage de l'azote. Il est très probable que cette résine, comme l'a déjà indiqué M. Gérhardt, est une combinaison d'acide hypo-nitrique et d'une résine particulière. Dans cette hypothèse la résine fixerait peu à peu l'oxigène et l'azote serait mis en liberté.

Je n'ai pas cherché à faire l'analyse de cette résine, parceque ce n'est pas un corps homogène et bien défini, du moins l'action que l'ammoniaque exerce sur ce corps mène à cette conclusion. Quand on met cette résine en contact avec de l'ammoniaque caustique liquide en excès, il s'en dissout trois parties sur quatre environ ; le ré-

sidu est inattaquable par cet alcali ; l'ammoniaque prend une coloration rouge de sang très foncée. Si on sature l'ammoniaque par un léger excès d'acide chlorhydrique, la résine se précipite en même temps qu'il se fait un abondant dégagement de gaz azote. On voit donc d'une part que cette résine n'est pas un principe unique, puisqu'elle n'est soluble qu'en partie dans l'ammoniaque ; d'une autre part on voit aussi que la quantité qui se dissout est une résine acide peu stable, puisque quand on vient de l'isoler de l'ammoniaque par un acide plus fort, il se fait une séparation de ses éléments et l'azote se dégage. Cependant je dois dire que tout l'azote n'est pas enlevé de la combinaison, car si on recueille la résine précipitée par l'acide chlorhydrique, de la solution ammoniacale, qu'on la fonde dans l'eau bouillante pour bien la laver, une petite quantité de cette résine fondue avec de l'hydrate de potasse donne des vapeurs ammoniacales, preuve certaine qu'il y a de l'azote.

L'acide nitrique peut encore réagir sur cette résine, et même on peut par une ébullition assez prolongée la détruire complétement. Les produits de l'action ultime de l'acide nitrique sur cette résine sont de l'acide oxalique en quantité assez notable et de l'acide térébilique; d'où on pourrait conclure avec quelque vraisemblance que l'acide térébilique est un produit de l'action secondaire de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine, et qu'il vient non directement de l'action de cet acide sur l'essence, mais bien sur la résine qui s'était formée d'abord.

Ici se termine ce que j'avais à dire sur le sujet que j'ai essayé de traiter devant l'école, je ne me dissimule pas qu'il est incomplet ; ainsi, par exemple, il eût été assez curieux de rechercher la composition de l'eau-mère dans laquelle a cristallisé le quadroxalate d'ammoniaque, avant de la traiter de nouveau par l'acide nitrique, on aurait peut-être pu saisir le passage de la résine à l'acide térébilique; mais, outre les difficultés que présente l'examen d'un résidu complexe et incristallisable, je me suis trouvé forcé, ainsi que je l'ai déjà dit, de publier plutôt que je n'avais l'intention de le faire le résultat de mes expériences.

Cependant j'ose espérer que ce travail, quoique moins étendu que je ne l'avais conçu, vu la production du nouvel acide, et le nouveau cas de formation d'ammoniaque par la réaction de l'acide nitrique sur les corps hydro-carbonés que j'ai signalé, appellera l'attention de mes juges et me méritera leur bienveillance.

SYNTHÈSES
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

le 30 mars 1844,

PAR S. M. RABOURDIN,

DE COULMIERS (LOIRET.)

Pharmacien interne des Hôpitaux et Hospices civils de Paris, lauréat de l'École de Pharmacie de la même ville, membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques, etc.



PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT MONTMARTRE, 12.

1844

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

SIROP D'IPÉCACUANHA COMPOSÉ.

(*Sirop de Desessart.*)

SYRUPUS CUM IPECACUANHA COMPOSITUS.

℞ Ipécacuanha gris (*Cephælis Ipecacuanha*) . .	32
Séné (*Cassia acutifolia*)	96
Sommités sèches de Serpolet (*Thymus serpillum*)	32
Fleurs sèches de Coquelicot (*Papaver rhœas*) . .	125
Sulfate de Magnésie (*Sulfas magnesicus*) . . .	96
Vin blanc (*Vinum album*)	750
Eau de Fleurs d'Oranger (*Aqua Naphe*) . .	750
Sucre blanc (*Saccharum album*). . . .	Q. S.

Faites macérer l'Ipécacuanha et le Séné dans le vin blanc pendant douze heures; passez avec expression, et filtrez la liqueur. Mettez le résidu dans un bain-marie avec le Coquelicot, le serpolet et le sulfate de magnésie; versez dessus trois kilogrammes d'eau bouillante; laissez infuser pendant douze heures; passez avec expression, mélangez alors le produit avec la liqueur vineuse et l'eau de fleurs d'oranger; ajoutez à ce mélange le double de son poids de sucre, et faites un sirop par simple solution à chaud au bain-marie.

EXTRAIT DE RÉGLISSE.

EXTRACTUM RADICIS GLYCYRRHIZÆ.

♃ Racines sèches de Réglisse (*Glycyrrhiza glabra*). . 1500

Coupez la racine de Reglisse en tronçons minces; faite-la sécher à l'étuve, et réduisez-la en poudre demi-fine en la passant au moulin; humectez cette poudre avec la moitié de son poids d'eau distillée froide, et après douze heures de contact tassez-la convenablement entre deux diaphragmes dans un cylindre en étain; lessivez-la avec de l'eau distillée à 15 à 20 degrés; arrêtez l'écoulement des liqueurs aussitôt qu'elles passeront peu concentrées; chauffez-les au bain-marie; passez-les pour séparer le coagulum qui se sera formé, et procédez à l'évaporation au bain-marie jusqu'en consistance d'extrait.

TABLETTES DE BAUME DE TOLU.

TABELLÆ CUM BALSAMO TOLUTANO.

♃ Baume de Tolu (*Balsanum tolutanum*). . .	32
Sucre (*Saccharum album*).	500
Gomme adraganthe (*Gummi tragacantha*) . .	5,5
Alcool à 34° Cart. (86 cent.) (*Alcool*) . . .	32
Eau distillée (*Aqua stillatitia*)	64

Faites dissoudre le Baume de Tolu dans l'alcool; ajoutez l'eau distillée; chauffez quelques instants au bain-marie et filtrez; servez-vous de la liqueur pour faire un mucilage avec la gomme adraganthe, et préparez une masse que vous diviserez en tablettes de huit décigrammes.

POMMADE ÉPISPASTIQUE JAUNE.

POMATUM LUTEUM CUM CANTHARIDIBUS.

♃ Cantharides en poudre grossière (*Pulvis Cantharidum*)	125
Graisse de Porc (*Adeps Porcinus*) . .	1680

Cire jaune (*Cera flava*)	. . . . . .	250
Curcuma en poudre (*Pulvis Curcumæ*)	. . . .	8
Huile volatile de Citrons (*Oleum volatile Citreorum*)		8

Mettez les Cantharides et l'Axonge dans un bain-marie, et faites digérer pendant trois à quatre heures à la température de l'eau bouillante, en agitant de temps en temps; passez avec forte expression; remettez la pommade sur le feu avec la poudre de Curcuma, faites digérer, filtrez; faites liquéfier le produit avec la Cire jaune; remuez le mélange jusqu'à ce qu'il soit en grande partie refroidi, et aromatisez-le avec l'huile volatile de Citrons.

MIXTURE CATHÉRÉTIQUE.

(*Collyre de Lanfranc.*)

MIXTURA CATHÆRETICA.

℞ Vin blanc généreux (*Vinum album*)	. . . .	1000
Eau distillée de Rose (*Hydrolatum Rosarum*).	.	192
—— de Plantin (*Hydrolatum Plantaginis*)	. .	192
Orpiment (*Sulfuretum Arseniosum*)	. . . .	16
Verdet (*Sub-acetas Cupricus*)	. . . . .	8
Myrrhe (*Myrrha*)	. . . .	5
Aloès (*Aloe soccotrina*)	. . . .	5

Mettez dans un mortier de verre toutes les substances solides que vous aurez préalablement réduites en une poudre très fines; délayez-les dans le vin blanc par une longue trituration, et conservez le mélange dans un flacon; vous l'agiterez chaque fois que vous devrez en faire usage.

ACIDE SULFURIQUE ALCOOLISÉ.

(*Eau de Rabel.*)

ACIDUM SULFURICUM ALCOOLISATUM.

℞ Acide sulfurique (*Acidum sulfuricum*) à 66°.	.	200
Alcool (*Alcool*) à 33° Cart. 85 cent.	. . . .	600

Mêlez peu à peu en versant l'acide sur l'alcool; laissez déposer, décantez et conservez dans un flacon pour l'usage.

SULFITE DE CHAUX.

SULFIS CALCICUS.

℞ Carbonate de chaux (craie) (*Carbonas calcicus*). 1000
Acide sulfurique (*Acidum sulfuricum*) à 66°. . 1000
Charbon végétal (*Carbo è ligno*). . . . . Q. S.

Délayez le charbon préalablement pulvérisé avec l'acide sulfurique de manière à en faire une pâte presque solide, introduisez cette pâte dans un matras en verre, placé sur un bain de sable; adaptez-y un tube deux fois courbé à angle droit pour faire arriver le gaz dans un flacon de lavage contenant une petite quantité d'eau; faites partir de ce flacon un deuxième tube semblablement courbé, destiné à porter le gaz au fond d'un bocal en verre ou d'un pot de grès.

L'appareil ainsi disposé, prenez des pains de craie, trempez-les pendant quelques instants dans l'eau; réduisez-les en petits fragments de la grosseur du doigt, placez-les dans le vase qui termine l'appareil. Chauffez ensuite graduellement le mélange d'acide et de charbon, et soutenez la chaleur jusqu'à ce que le dégagement de gaz cesse. Si on s'apercevait dans le courant de l'opération que du gaz sulfureux passât sans être absorbé, on ajouterait une nouvelle quantité de craie humectée.

Lorsque l'opération sera terminée, séparez le sulfite de la craie non saturée : celle-ci, qui occupe toujours la partie supérieure, se distingue à sa couleur blanc mat et au peu de cohésion qu'elle conserve. Le sulfite au contraire a acquis beaucoup de dureté et une teinte d'un gris-jaunâtre. On pulvérise le sulfite, et on le conserve pour l'usage.

SULFURE DE CALCIUM IMPUR.

(*Foie de soufre calcaire.*)

SULFURETUM CALCIUM.

℞ Soufre sublimé (*Sulfur sublimatum*). . . . 500
Chaux hydratée (*Hydras calcicus*). . . . 1500
Eau (*Aqua*). 2500

Mélangez bien exactement dans une terrine vernissée; faites bouillir

jusqu'à ce qu'une petite portion de ce mélange, versée sur une surface froide, se prenne en masse solide par le refroidissement ; coulez sur un marbre, et aussitôt que la masse se sera solidifiée brisez-la en fragments, que vous conserverez dans des bocaux soigneusement bouchés.

Le sulfure de calcium pur se préparerait en faisant chauffer fortement, dans un creuset couvert et bien luté, un mélange de 100 parties de gypse statuaire calciné réduit en poudre fine, et 15 parties de noir de fumée. Ce sulfure est blanc.

ALCOOL A 40 DEGRÉS.

ALCOOL QUADRAGINTA GRADUS NOTANS.

♃ Alcool rectifié à 36° 89,6 cent.	2000
Acétate de potasse desséché (*Acetas potassicus*) .	500

Versez l'alcool sur l'acétate de potasse, et distillez le mélange au bain-marie après 24 heures de contact. Le produit obtenu devra marquer de 40 à 42° 95 à 97 cent.

Il convient, lorsqu'on opère sur des quantités un peu considérables, de fractionner les produits, et de mettre de côté ceux qui n'ont pas le degré voulu.